

STN Karlsruhe

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN  
AB DE 19619460 A UPAB: 19980107

- Liquid crystalline (LC) materials with cholesteric phases with a pitch < 400 nm contain (a) LC organosiloxanes (I) with di:anhydro:hexitol derivative as chiral group and (b) chiral monomeric additives (II), which induce the same helicity as (I). Also claimed are birefringent films, birefringent cholesteric liquid crystal (CLC) platelets and optical elements containing these materials; LC devices (LCDs) containing these; and marks containing the LC materials, films or platelets.

USE - The mixtures, films or platelets are useful for making wavelength- and polarisation-selective reflective layers for UV light or retarding films for visible light, especially for improving the independence on viewing angle of LCDs, more especially twisted nematic cells.

ADVANTAGE - The materials provide films with a definite birefringence for visible light and films with wavelength- and polarisation-selective properties for ultraviolet (UV) light in the 100-400 nm wavelength range, whereas other cholesteric systems with an organosiloxane skeleton do not form a stable LC phase with a pitch < 400 nm.

Dwg. 0/1

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(12) Offenlegungsschluß  
(10) DE 196 19 460 A 1

(51) Int. Cl. 6:  
**C 09 K 19/38**  
C 09 K 19/58  
C 08 G 77/14  
C 08 G 77/20  
C 08 G 77/26  
C 08 G 77/46  
C 09 D 183/06  
C 09 D 17/00  
C 09 B 67/20  
C 07 D 493/04  
G 02 F 1/13  
G 09 F 9/35  
// C08G 77/24,77/06,  
77/12,C09D 5/33,  
B05D 1/18,1/30

DE 196 19 460 A 1

(21) Aktenzeichen: 196 19 460.1  
(22) Anmeldetag: 14. 5. 96  
(43) Offenlegungstag: 20. 11. 97

(71) Anmelder:

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,  
81379 München, DE

(72) Erfinder:

Hanelt, Eckhard, Dipl.-Phys. Dr., 82269 Geltendorf,  
DE; Schierlinger, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 82152  
Krailling, DE; Kreuzer, Franz-Heinrich, Dipl.-Chem.  
Dr., 80469 München, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Flüssigkristallmischungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

(57) Flüssigkristalline Materialien mit cholesterischer Phase mit  
einer Ganghöhe kleiner als 400 nm enthaltend  
a) flüssigkristalline Organosiloxane, welche Dianhydrohexit-  
Derivate als chirale Gruppen aufweisen und  
b) chirale monomere Zusatzstoffe, die die gleiche Helizität  
induzieren wie die jeweiligen flüssigkristallinen Organosilo-  
xane.

DE 196 19 460 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 97 702 047/177

23/33

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Flüssigkristallmischungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Cholesterische Flüssigkristalle (Cholesteric Liquid Crystal; CLC) reflektieren zirkular polarisierte elektromagnetische Strahlung in einem von der helikalen Struktur des CLC abhängigen Wellenbereich. Die zentrale Wellenlänge des Reflexionsbandes wird durch die Ganghöhe (pitch;  $p$ ) der helikalen Struktur bestimmt, die Breite des Bandes durch die optische Anisotropie der Mesogene. Die zentrale Wellenlänge des Reflexionsbandes, die im folgenden als Reflexionswellenlänge bezeichnet wird, ist vom Betrachtungswinkel abhängig. Sie gehorcht der Gleichung  $\lambda = n \cdot p \cdot \cos \alpha$ , wobei  $n$  der mittlere Brechungsindex des CLCs ist und  $\alpha$  der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Achse der cholesterischen Helix. Die Drehrichtung des reflektierten Lichts entspricht dem Drehsinn der cholesterischen Helix. Ist die Ganghöhe der helikalen Struktur wesentlich kürzer als die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung, dann wirkt in einer cholesterischen Schicht senkrecht zur Helixachse ein effektiver Brechungsindex, der durch Mittelung der kurzen und langen Halbachsen des Brechungsindexellipsoids der stäbchenförmigen Mesogene verursacht wird, die mit ihrer Molekülachse in Ebenen senkrecht zur Helixachse liegen. Parallel zur Helixachse ist der Brechungsindex der Schicht gleich der kurzen Hauptachse des Brechungsindexellipsoids der Mesogene. Eine solche CLC-Schicht wirkt auf eine elektromagnetische Welle wie ein einachsig doppelbrechendes Medium mit negativer optischer Anisotropie.

Cholesterische Flüssigkristallmischungen enthalten eine und häufig auch mehrere optisch aktive Komponenten zur Induktion einer chiralen Struktur. Beispielsweise können cholesterische Flüssigkristallmischungen aus einem nematischen Basismaterial und einem oder mehreren optisch aktiven Dotierstoffen bestehen. Dabei erzeugen diese im Nematic entweder eine rechts- oder linkshändige Verdrillung, die die Drehrichtung des reflektierten zirkularpolarisierten Lichts bestimmt. Eine große Zahl optisch aktiver Dotierstoffe, die sich für bestimmte Anwendungen eignen, sind in der Literatur beschrieben.

bestimmte Anwendungen eignen, sind in der Literatur beschrieben.  
 Für linkshelikale Materialien wird dabei oft auf Cholesterinverbindungen zurückgegriffen, die außer der Chiralität ausreichend mesogene Eigenschaften mitbringen, um eine stabile Mesophase zu erzeugen. Es eignen sich beispielsweise die aus H. Finkelmann, H. Ringsdorf et al., in Makromol. Chem. 179, 829–832 (1978) bekannten Cholesterinderivate oder die aus US-A 4,996330 und EP-A-626386 bekannten Weinsäureimid-Derivate. Bei der Darstellung von rechtshelikalen Systemen wurde bislang in der Regel auf nichtsteroidale Systeme zurückgegriffen. Diese Systeme haben meist keine ausreichende Mesphasenstabilität. Ein geeignetes rechtshelikales Steroid-System wird in DE-A-42 34 845 beschrieben. Das dort beschriebene Cholest-8(14)-en-3-ol (Doristerol) bzw. dessen Derivate haben allerdings den Nachteil einer komplizierten Synthese und eines hohen Herstellungspreises.

35 Herstellungspreises. In DE-A-43 42 280 bzw. DE-A-44 08 171 werden vernetzbare, monomere Hexit-Derivate bzw. Mischungen von monomeren Hexit-Derivaten mit anderen flüssigkristallinen Verbindungen beschrieben. Die monomeren Hexit-Derivate können als monomere Dotierstoffe zur Herstellung von cholesterischen Netzwerken eingesetzt werden. Die dort beschriebenen Hexit-haltigen Systeme sind nur durch aufwendige Synthesen zugängig. Die in DE-A-43 42 280 beschriebenen monomeren Hexit-Derivate können über Vinyl- oder Epoxidreste polymerisiert werden. Die in DE-A 44 08 171 beschriebenen Mischungen von monomeren Hexit-Derivaten können durch radikalische oder ionische Polymerisationsverfahren vernetzt werden.

40 radikalische oder ionische Polymerisationsverfahren vernetzt werden.  
Es ist bekannt, daß Flüssigkristalle, die aus Organosiloxangerüsten bestehen, welche mesogene Seitengruppen tragen, sich gegenüber nicht siloxanhaltigen LC-Systemen dadurch auszeichnen, daß sich durch die Wahl des Organosiloxanrückgrats das Molekulargewicht einfach und nahezu beliebig variieren läßt. Dadurch können die flüssigkristallinen Eigenschaften, wie z. B. Phasenverhalten, Glaspunkt und Klärpunkt oder beispielsweise auch die Viskosität in weiten Bereichen den Erfordernissen angepaßt werden.

45 die Viskosität, in weiten Bereichen den Erfordernissen angepaßt werden.  
Es ist auch bekannt, daß sich cholesterische Flüssigkristalle, die aus Organosiloxangerüsten bestehen, welche mesogene Seitengruppen tragen, bei denen ein Teil der Seitengruppen mit Methacrylsäure verestert ist, zwischen zwei Substraten orientieren und anschließend vernetzen lassen.

In beispielsweise EP-A-358 208 (entspricht US 5211877), EP 0626386 A1 (entspricht US 5502206) oder DE 42 34 845 A1 sind solche vernetzbaren cyclischen Siloxane mit mesogenen Seitengruppen beschrieben, bei denen ein Teil der Seitengruppen mit Methacrylsäure verestert ist. Die in diese Polymere eingearbeiteten chiralen Stoffe sind u. a. hydrosilylierte  $\omega$ -Olefinderivate von Cholesterin, Doristerol bzw. Weinsäureimiden. Mit diesen chiralen Stoffen gelingt es jedoch nicht, cholesterische Systeme mit einem Organosiloxanrückgrat herzustellen, welche eine stabile flüssigkristalline Phase mit einer Ganghöhe von kleiner als 400 nm haben.

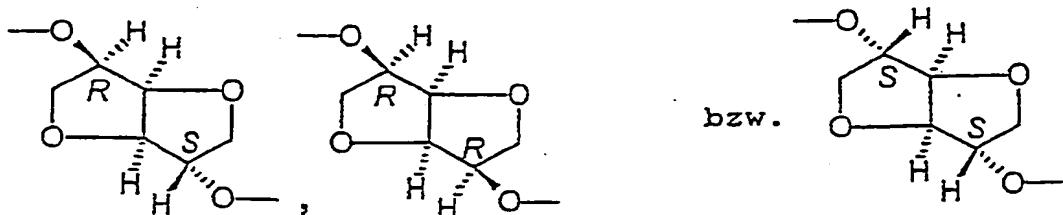
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, flüssigkristalline Materialien mit cholesterischer Phase mit einer Ganghöhe kleiner als 400 nm zur Verfügung zu stellen.

55 Ganghöhe kleiner als 400 nm zur Verfügung zu stellen.  
Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, Filme einer definierten Brechungsindexanisotropie für sichtbares Licht sowie Filme mit wellenlängen- und polarisationsselektiven Eigenschaften für elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 100 nm und 400 nm (im folgenden UV-Licht genannt) zur Verfügung zu stellen.

Die erstgenannte Aufgabe wird gelöst durch Mischungen enthaltend

a) flüssigkristalline Organosiloxane, die Dianhydrohexit-Derivate als chirale Gruppen aufweisen und  
 b) chirale monomere Zusatzstoffe, die die gleiche Helizität induzieren wie die jeweiligen flüssigkristallinen Organosiloxane

Bei den Dianhydrohexit-Derivaten handelt es sich vorzugsweise um mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Dianhydrosorbit, Dianhydromannit und Dianhydroidit.



wobei die Bezeichnungen R und S die absolute Konfiguration entsprechend der R/S-Nomenklatur nach Cahn, Ingold und Prelog am jeweiligen Kohlenstoffatom definieren.

Vorzugweise weisen die flüssigkristallinen Organosiloxane der erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen pro Molekül mindestens ein Si-C gebundenes Dianhydrohexit-Derivat der allgemeinen Formel 1

M<sup>1</sup>—Hexit—M<sup>2</sup> (1),

als chirale Komponente auf, in der Hexit eine der vorstehenden Dianhydrohexit-Gruppen, M<sup>1</sup> einen Rest der Formel (2),

R<sup>1</sup>—(A<sup>1</sup>)<sub>a</sub>—Z<sup>1</sup><sub>r</sub>—(A<sup>2</sup>)<sub>b</sub>—X<sup>1</sup>— (2) und

M<sup>2</sup> einen Rest der allgemeinen Formel (2) oder einen Rest der allgemeinen Formel (3),

R<sup>2</sup>—R<sup>3</sup>—(A<sup>3</sup>)<sub>c</sub>—Z<sup>2</sup><sub>s</sub>—(A<sup>4</sup>)<sub>d</sub>—X<sup>2</sup>— (3)

bedeuten, wobei in den vorstehenden allgemeinen Formeln (2) und (3)

R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> jeweils einen Rest der Formel C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> bedeuten, wobei eine oder mehrere, nicht benachbarte Methylen-Einheiten durch Sauerstoffatome oder Dimethylsilylreste ersetzt sein können,

R<sup>2</sup> eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe oder Alkoxy-siloxygruppe oder Cholesterylrest, Dosterolrest, Halogenatom, Wasserstoffatom, Hydroxyl-, Nitril-, oder Trialkyl-siloxygruppe, deren Alkylreste jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatome besitzen,

A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> und A<sup>4</sup> gleiche oder verschiedene zweibindige Reste, nämlich 1,4-Phenyl-, 1,4-Cyclohexyl-chenresten, substituierte Arylene mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, substituierte Cycloalkylene mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und Heteroarylene mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene zweibindige Reste aus der Gruppe —OCO—, —NHCO—, —CO— oder einem Rest R<sup>1</sup>,

Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene zweibindige Reste aus der Gruppe (CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>—, —COO—, —CH=CH—, —N=N—, —N=N(O)—, —OCO—, —CH<sub>2</sub>CO—, —COCH<sub>2</sub>—, —CH<sub>2</sub>—O—, —O—CH<sub>2</sub>—, —CH<sub>2</sub>—NH—, —NH—CH<sub>2</sub>—, —CONH—, —NHCO—, —N=CH— oder —CH=N—,

a, b, c und d jeweils gleiche oder verschiedene ganze Zahlen im Wert von 0, 1, 2 oder 3,

n eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 20,

m den Wert von 2n besitzt, oder, falls n mindestens 2 bedeutet, auch den Wert von (2n-2) besitzen kann,

q eine ganze Zahl im Wert von 1, 2 oder 3,

r und s jeweils eine ganze Zahl im Wert von 0 oder 1 bedeuten.

Die flüssigkristallinen Organosiloxane in den erfindungsgemäßen Mischungen sind vorzugsweise gemäß den allgemeinen Formeln (4) bis (6),

5

10

15

20

25

30

35

40

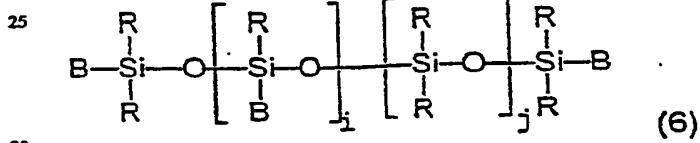
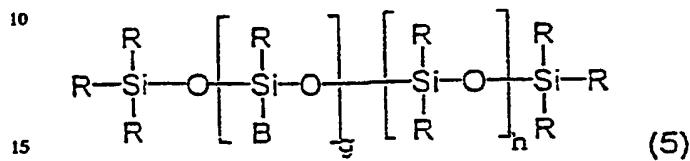
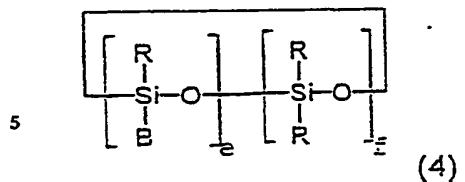
45

50

55

60

65



aufgebaut, in denen  
B einen Rest der allgemeinen Formel (1) und gegebenenfalls einen Rest der allgemeinen Formel (7)

35  $R^4-(A^5)_x-Z^3_t-(A^6)_y-Z^4_u-(A^7)_z-A^8 \quad (7)$

bedeutet, wobei in den vorstehenden Formeln (4) bis (7):

R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffreste,

40 e und g jeweils eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 100,

f, h, i und j jeweils eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 100,

R<sup>4</sup> die Bedeutungen von R<sup>1</sup>,

A<sup>5</sup>, A<sup>6</sup> und A<sup>7</sup> die Bedeutungen von A<sup>1</sup>,

Z<sup>3</sup> und Z<sup>4</sup> die Bedeutungen von Z<sup>1</sup>,

45 A<sup>8</sup> gesättigte oder olefinisch ungesättigte gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkoxy- oder Cycloalkylreste mit jeweils 1-16 Kohlenstoffatomen, Cholestanreste, Cholesterylereste, Doristerolreste, Halogenatome, Wasserstoffatome, Hydroxyl-, Nitril-, (Meth)acryloxy-, (Meth)acryloxyethylenoxy-, (Meth)acryloxydi(ethylenoxy)-, (Meth)acryloxytri(ethylenoxy)-, R- oder S-Tetrahydrofurancarbonsäureester und Trialkyl-, oder Trialkoxysiloxygruppen, deren Alkyl- bzw. Alkoxyreste 1 bis 8 Kohlenstoffatome besitzen,

50 x, y und z jeweils gleiche oder verschiedene ganze Zahlen im Wert von 0, 1, 2 oder 3 bedeuten und t und u die Bedeutungen von r aufweisen, mit der Maßgabe, daß die Summe e + f mindestens 2 beträgt.

Beispiele für R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind lineare oder verzweigte, gesättigte zweiwertige Alkylreste, die durch Einheiten [O(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>]<sub>w</sub> unterbrochen oder ersetzt sein können, wobei v und w vorzugsweise jeweils gleiche oder verschiedene ganze Zahlen im Wert von 1, 2, 3 und 4 sind. Beispielsweise kann die Einheit [O(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>]<sub>w</sub> ein Polyethylenglykol/Polypropylenglykol Blockcopolymeres sein.

55 Insbesondere hat n einen Wert von 3, 4, 5 oder 6 und vorzugsweise hat in den Wert 2n.

Die polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppen R<sup>2</sup> können beispielsweise Methacryloxy-, Acryloxy-, Vinyloxy-, Ethylenoxy- oder Styrylgruppen sein. Beispiele für die Alkoxy-siloxygruppen R<sup>2</sup> sind Trialkoxysiloxy- oder Alkyldialkoxysiloxygruppen, deren Alkyl- und Alkoxyreste 1 bis 8 Kohlenstoffatome besitzen.

60 Beispiele für geeignete Alkylreste und die in den Alkoxyresten vorhandenen Alkylreste sind nachstehend bei den Resten R aufgeführt. Vorzugsweise besitzen die Alkyl- und Alkoxyreste 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatome.

Als Substituenten für die substituierten Arylene und substituierten Cycloalkylene A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, A<sup>5</sup>, A<sup>6</sup> und A<sup>7</sup> sind Halogenatome, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Alkoxyreste, Nitro- oder Cyanogruppen bevorzugt.

Vorzugsweise betragen die Summen a + b und c + d jeweils 1 oder 2.

65 Beispiele für R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der

n-Octadecylrest; Alkenyreste, wie der Vinyl-, Allyl- und der 3-Butenylrest; Cycloalkyreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolyreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest. Als Substituenten für die substituierten Kohlenwasserstoffe sind die Halogenatome, Nitro- oder Cyanogruppen bevorzugt.

5 Bevorzugt als Reste R sind C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylreste und Phenylreste, insbesondere Methylreste.

Als Halogenatome kommen Fluor, Chlor, Brom und Iod in Frage, insbesondere Fluor, Chlor und Brom.

Vorzugsweise sind e und g jeweils eine ganze Zahl im Wert von mindestens 1, insbesondere mindestens 2. Vorzugsweise sind f, h, i und j jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 35. Vorzugsweise beträgt die Summe e + f mindestens 4 und höchstens 15. Vorzugsweise beträgt die Summe g + h mindestens 2 und höchstens 35. 10 Vorzugsweise beträgt die Summe i + j höchstens 10.

Beispiele für geeignete gesättigte oder olefinisch ungesättigte Alkyl-, Alkoxy- oder Cycloalkylreste mit jeweils 1-16 Kohlenstoffatomen A<sup>8</sup> sind vorstehend bei den Resten R aufgeführt. Vorzugsweise besitzen die Alkyl- und Alkoxyreste 1 bis 8 Kohlenstoffatome.

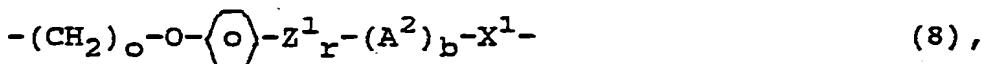
Beispiele für substituierte Reste A<sup>8</sup> sind Cyanalkylreste, wie der 2-Cyanethylrest, Halogenalkylreste, insbesondere Perfluoralkylreste, wie der Heptafluorpropylrest, Halogenarylreste, wie der o-, m-, und p-Chlorphenylrest und Cyanoarylreste, wie der Cyanophenylrest.

15 Als Substituenten sind die Halogenatome, Nitro- oder Cyanogruppen bevorzugt.

Vorzugsweise beträgt die Summe x + y + z 1, 2 oder 3.

Vorzugsweise beträgt die Summe t + u 1 oder 2.

20 Bevorzugt als Verbindungen der allgemeinen Formel (1) sind diejenigen Dianhydrohexit-Derivate, in denen M<sup>1</sup>, nämlich die allgemeine Formel (2), die allgemeine Formeln (8)



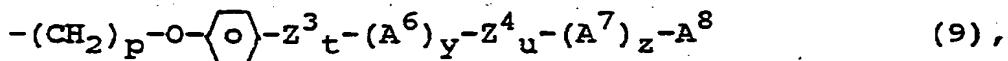
bedeutet, in der

o die Zahl 3 oder 4 bedeutet und

Z<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, X<sup>1</sup>, r und b die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

30 Vorzugsweise bedeutet Hexit Dianhydrosorbit oder Dianhydromannit.

Insbesondere bevorzugt als Verbindungen der allgemeinen Formel (7) sind diejenigen der allgemeinen Formel (9)



in der

p die Zahl 3 oder 4 bedeutet und

Z<sup>3</sup>, Z<sup>4</sup>, A<sup>6</sup>, A<sup>7</sup>, A<sup>8</sup>, t, u, y und z die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

40 Vorzugsweise hat t den Wert 1 und y und z jeweils den Wert 0 oder 1. Falls y den Wert 1 besitzt kann u den Wert 0 oder 1 besitzen, falls y den Wert 0 besitzt hat u den Wert 0.

Vorzugsweise hat t den Wert 1 und y und z jeweils den Wert 0 oder 1. Falls y den Wert 1 besitzt kann u den Wert 0 oder 1 besitzen, falls y den Wert 0 besitzt hat u den Wert 0.

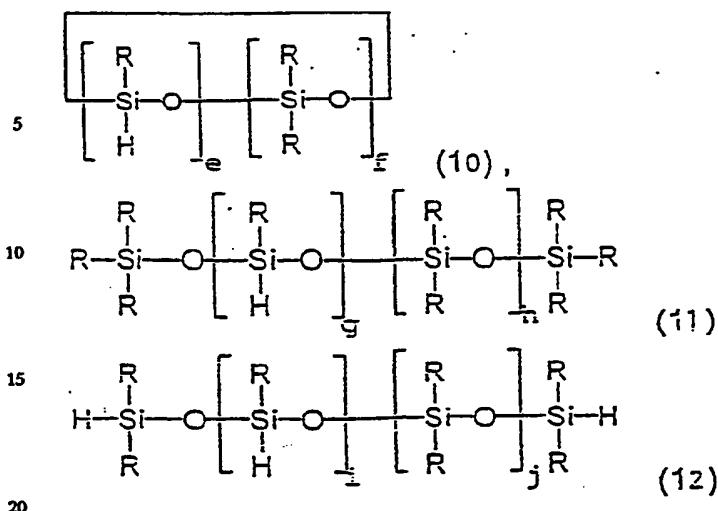
45 Die Dianhydrohexit-Derivate enthaltenden flüssigkristallinen Organosiloxane können hergestellt werden durch Umsetzung von Organosiloxanen und/oder zu Organosiloxanen kondensierbaren Organosilanen mit mesogene Gruppen aufweisenden Alkenen oder Alkinen der allgemeinen Formel (1) und gegebenenfalls der allgemeinen Formel (7), wobei die Organosiloxane und mindestens ein Teil der Organosilane mindestens ein direkt an Silicium gebundenes Wasserstoffatom aufweisen.

In einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung von Dianhydrohexit-Derivate enthaltenden flüssigkristallinen Organosiloxanen der bevorzugten vorstehenden allgemeinen Formeln (4)-(6), werden Organosiloxane der allgemeinen Formeln (10) bis (12)

55

60

65



20

und/oder Organosilane der allgemeinen Formel (13)

25    HRSiY<sup>1</sup>Y<sup>2</sup>    (13),

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (14)

M<sup>3</sup>—Hexit—M<sup>2</sup>    (14),

30    und gegebenenfalls Verbindungen der allgemeinen Formel (15)

R<sup>5</sup>—(A<sup>5</sup>)<sub>x</sub>—Z<sup>3</sup><sub>t</sub>—(A<sup>6</sup>)<sub>y</sub>—Z<sup>4</sup><sub>u</sub>—(A<sup>7</sup>)<sub>z</sub>—A<sup>8</sup>    (15),

35    umgesetzt, und, falls Organosilane der allgemeinen Formel (13) eingesetzt werden, die erhaltenen Organosilane der allgemeinen Formel (16)

BRSiY<sup>1</sup>Y<sup>2</sup>    (16),

40    kondensiert,

wobei in den vorstehenden Formeln (10) bis (16)  
M<sup>3</sup> einen Rest der allgemeinen Formel (17)

R<sup>6</sup>—(A<sup>1</sup>)<sub>a</sub>—Z<sup>1</sup><sub>r</sub>—(A<sup>2</sup>)<sub>b</sub>—X<sup>1</sup>    (17),

45

Y<sup>1</sup> eine kondensierbare Gruppe,

Y<sup>2</sup> eine kondensierbare Gruppe oder einen Rest R

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> jeweils einen Rest der Formel C<sub>n</sub>H<sub>p</sub>, in der eine oder mehrere, nicht benachbarte Methyleneinheiten durch Sauerstoffatome oder Dimethylsilylreste ersetzt sein können, und wobei

50    α die Bedeutungen von n und

β den Wert von 2α-1 oder 2α-3 besitzt, bedeuten und

R, M<sup>2</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>5</sup>, A<sup>6</sup>, A<sup>7</sup>, A<sup>8</sup>, Z<sup>1</sup>, Z<sup>3</sup>, B, X<sup>1</sup>, a, b, e, f, g, h, i, j, t, u, r, x, y, und z die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

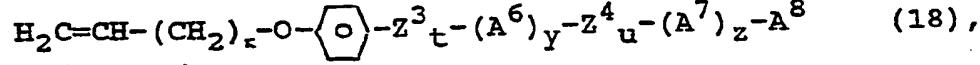
Vorzugsweise bedeuten Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup>, falls Y<sup>2</sup> nicht R bedeutet, ein Halogenatom oder eine C1- bis C4-Alkoxygruppe, insbesondere ein Chloratom oder eine Methoxy- oder Ethoxygruppe.

55    In den vorstehenden allgemeinen Formeln (15) und (17) sind R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> in der Endstellung ungesättigt.

Vorzugsweise hat α die Werte 3 bis 7, insbesondere die Werte 3 und 4.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (15) sind diejenigen der allgemeinen Formel (18).

60



65    in der

x die Zahl 1 oder 2 bedeutet und

Z<sup>3</sup>, Z<sup>4</sup>, A<sup>6</sup>, A<sup>7</sup>, A<sup>8</sup>, t, u, y und z die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (14) und (15) lassen sich direkt an Silicium gebundene Wasser-

stoffatome hydrosilylieren.

Die vorstehend für die allgemeinen Formeln (4) bis (6) angegebenen bevorzugten Werte und Summen für e, f, g, h, i und j gelten auch für die allgemeinen Formeln (10) bis (12). Die Umsetzung von direkt an Silicium gebundene Wasserstoffatome aufweisende Organosiloxane und/oder zu Organosiloxanen kondensierbaren Organosilanen mit Alkenen oder Alkinen der allgemeinen Formeln (14) und (15) erfolgt in an sich bekannter Weise, z. B. durch Hydrosilylierung in Lösungsmitteln, wie Kohlenwasserstoffen, Ethern oder Estern mit Metallen oder Verbindungen der Platingruppe als Katalysator. Geeignete Verfahren zur Hydrosilylierung sind beispielsweise in der EP-A-358 208 (entspricht US 5211877) beschrieben. Bevorzugt werden 0,1 bis 10 Mol, insbesondere 0,2 bis 2 Mol, von Verbindungen der allgemeinen Formeln (1) und (7) pro Grammatom direkt an Siliciumatome gebundene Wasserstoffatome bei der Hydrosilylierung eingesetzt.

Werden im vorstehend geschilderten Verfahren Organosilane, beispielsweise der allgemeinen Formel (13), eingesetzt, so werden diese gemeinsam mit Dianhydrohexit-Derivate der allgemeinen Formel (1) enthaltenden Organosilanen oder Organosiloxanen nach an sich bekannten Verfahren zu flüssigkristallinen Organosiloxanen kondensiert. Dies kann u. a. durch Umsetzung mit Säuren, wie wäßriger Salzsäure, erfolgen. Derartige Verfahren sind beschrieben in W. Noll: Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, Orlando Fla., 1968, Seite 191 bis 239. Durch die beschriebenen Reaktionen erhält man ein Gemisch unterschiedlicher Moleküle.

Die Synthese der Dianhydrohexit-Derivate kann beispielsweise nach folgendem Verfahren erfolgen: Dianhydrohexit wird mit einer Carbonsäure oder einem Carbonsäurechlorid, in die bereits nach in der organischen Chemie bekannten Verfahren eine olefinische oder acetylenische Gruppe eingeführt wurde, in einem inerten Lösungsmittel bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter Zusatz von aktivierenden, wasserbindenden oder säurebindenden Hilfsstoffen, nach an sich bekannten Verfahren verestert.

Die in der erfundungsgemäßen Flüssigkristallmischung vorhandenen flüssigkristallinen Organosiloxane mit Dianhydrohexit-Derivaten als chiraler Gruppe weisen pro Dianhydrohexitgruppe ein deutlich höheres optisches Drehvermögen auf als die bisher beschriebenen Steroid- und Weinsäureimidhaltigen flüssigkristallinen Organosiloxane.

Somit lässt sich durch Substitution eines  $\omega$ -Olefinderivates von Cholesterin, Doristerol bzw. Weinsäureimid in bekannten Siloxanen gegen ein Dianhydrohexit-Derivat die Wellenlänge des Organosiloxans zu kürzeren Wellenlängen hin verschieben.

Abhängig von den weiteren, an das Organosiloxan hydrosilylierten Verbindungen kann die cholesterische Phase der Flüssigkristallmischung stabilisiert werden durch Orientierung bei Raumtemperatur, durch Orientierung oberhalb der Glastemperatur und anschließendes Abschrecken in den Glaszustand oder durch Orientierung und anschließende Polymerisation bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur. Vorzugsweise enthalten die flüssigkristallinen Organosiloxane (Komponente a in Anspruch 1) neben den Dianhydrohexit-Derivaten als chiraler Komponente noch andere mesogene Reste, die die nachträgliche radikalische oder ionische Vernetzung ermöglichen.

Die erfundungsgemäßen LC-Mischungen enthalten neben den vorstehend beschriebenen Organosiloxan-Derivaten monomere, chirale Zusatzstoffe, die die gleiche Helizität induzieren wie die jeweils vorhandenen Organosiloxan-Derivate (Komponente b in Anspruch 1).

Vorzugsweise handelt es sich bei den monomeren chiralen Zusatzstoffen um Verbindungen der Formeln (19) oder (20)

M<sup>4</sup>—Chir (19)

M<sup>5</sup>—Hexit—M<sup>2</sup> (20)

in denen M<sup>4</sup> und M<sup>5</sup> einen Rest der allgemeinen Formel (2) oder einen Rest der allgemeinen Formel (3) und Chir einen chiralen Rest, wie eine Cholesteryl-, Dihydrocholesteryl-, Doristeryl-, Cholestadienyl- oder Stigmasterolgruppe bedeuten und Hexit, M<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, a, b, c, d, r und s die vorstehenden Bedeutungen haben.

Vorzugsweise bedeutet M<sup>4</sup> einen Rest der allgemeinen Formel (3), ganz besonders bevorzugt sind Reste der allgemeinen Formel (3), in denen R<sup>2</sup> eine ethylenisch ungesättigte, polymerisierbare Gruppe bedeutet.

Die erfundungsgemäßen Mischungen können zusätzlich noch achirale, monomere Substanzen enthalten, die die flüssigkristalline Phase nicht wesentlich negativ beeinflussen.

Vorzugsweise enthalten diese Komponenten mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung und lassen sich daher polymerisieren. Solche Mischungskomponenten können beispielsweise Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Polyethylenglycoldi(meth)acrylate, Propandioldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Divinylbenzol, Styrol und substituierte Styrole, Hydrochinonbis(meth)acrylat, (Meth)acryloylbenzoësäure-4-alkyphenylester, (Meth)acryloylbenzoësäure-4-alkoxyphenylester und (Meth)acryloylphenyl-4-allyloxybenzoat sein.

Mit den Dianhydrohexit-Derivaten enthaltenden flüssigkristallinen Mischungen kann sowohl eine rechts- als auch eine linkshelikale Struktur induziert werden. Diese links- bzw. rechtshelikalen, flüssigkristallinen Organosiloxane und die diese Organosiloxane enthaltenden LC-Mischungen zeigen eine selektive Reflexion von links- bzw. rechtshändig polarisiertem Licht. Durch Verändern des Gehalts an chiralen Dianhydrohexit-haltigen Resten oder des Gehalts an monomeren chiralen Zusatzstoffen kann die Reflexionswellenlänge der selektiven Reflexion eingestellt werden.

Aufgrund des hohen optischen Drehvermögens der Dianhydrohexit-Derivate ist es in der Regel ausreichend,

einen Anteil von 1–20% der mesogenen Reste eines Organosiloxans durch ein Dianhydrohexit-Derivat zu substituieren, um in der erfindungsgemäßen LC-Mischung eine Ganghöhe kleiner 400 nm zu erreichen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen werden vorzugsweise durch Vereinigung der Komponenten in fester oder flüssiger Phase oder durch Vereinigung in Lösung hergestellt.

5 Die flüssigkristallinen Mischungen aus Methacryloxy- und/oder Acryloxygruppen aufweisenden Komponenten können nach an sich bekannten Verfahren polymerisiert und bei geeigneter Wahl der Komponenten auch vernetzt werden.

Die flüssigkristallinen Mischungen, welche in den mesogenen Resten der allgemeinen Formeln (1) und/oder (7) und/oder (19) und/oder (20) Methacryloxy- und/oder Acryloxygruppen aufweisen, können dreidimensional 10 vernetzt werden. Diese Vernetzung wird vorzugsweise mittels freier Radikale bewirkt, welche durch Peroxide, durch UV-Licht, durch elektromagnetische Strahlung energiereicher als UV-Licht, durch Strahlen von geladenen Teilchen oder thermisch erzeugt werden. Sie kann auch kationisch oder anionisch erfolgen. Die Vernetzung kann auch mittels direkt an Siliciumatome gebundene Wasserstoffatome enthaltende Vernetzer unter Katalyse oben genannter Platinmetallkatalysatoren bewirkt werden. Besonders bevorzugt ist die Vernetzung mit Hilfe 15 von UV-Licht. Diese Vernetzung ist beispielsweise in EP-A-358 208 (entspricht US 5211877) beschrieben.

Die weitere Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch optisch anisotrope Filme, die aus dem erfindungsgemäßen LC-Material bestehen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner auch Verfahren zur Herstellung solcher Filme.

Die optisch anisotropen Filme werden vorzugsweise hergestellt durch eine Verfahren, bei dem die erfindungsgemäße LC-Mischung auf eine Substratoberfläche aufgetragen und orientiert wird. Die LC-Schicht kann durch 20 ein zweites Substrat abgedeckt werden. Die Orientierung der Mesogene erfolgt beispielsweise durch die Scherung des Materials beim Auftragen oder beispielsweise nach dem Auftragen durch die Wechselwirkung der Mesogene mit der bzw. den entsprechend ausgewählten Substratoberflächen oder durch ein elektrisches Feld.

Die Orientierung der LC-Mischung erfolgt vorzugsweise in einem Temperaturbereich von oberhalb des 25 Glaspunktes bis unterhalb des Klärbeginns der jeweiligen LC-Mischung. Um einen einfachen technischen Prozeß zu ermöglichen, wird die Zusammensetzung der LC-Mischung vorzugsweise so abgestimmt, daß die Orientierungstemperatur zwischen 20°C und 150°C liegt.

Vorzugsweise besitzen die Mesogene in diesem optisch anisotropen Film eine helikale Ausrichtung ähnlich einer flüssigkristallinen cholesterischen Phase. Die Ganghöhe der helikalen Struktur liegt vorzugsweise zwischen 30 100 nm und 400 nm, kann bei geringer Konzentration der chiralen Komponenten aber auch größer sein.

Die Achse der Helix kann parallel zur Flächennormalen auf die Filmoberfläche sein oder in einem Winkel zwischen 0° und 45° zur Flächennormalen geneigt sein. Die mittlere Ausrichtung der Mesogene in der Nähe der Filmoberfläche kann parallel oder senkrecht zur Filmoberfläche oder in einem Winkel zwischen 0° und 90° zur Filmoberfläche geneigt sein.

35 Als Substrate können alle Materialien verwendet werden, die zur Herstellung von optischen Elementen bekannt sind. Bevorzugt sind transparente oder semitransparente, wie viele organische oder anorganische Substrate. Die Substrate können eben oder gekrümmt sein.

Besonders bevorzugt werden Substrate verwendet, die bei der Temperatur der Filmherstellung, Verarbeitung und Anwendung der LC-Filme ihre physikalischen Eigenschaften nicht verändern.

40 Ganz besonders bevorzugt sind Glas- oder Quarzplatten und Polymerfilme, wie beispielsweise Polycarbonate, Polysulfone, Polyethylenterephthalate und Polyimide.

Bei Bedarf können das oder die Substrate mit einer zusätzlichen Orientierungshilfe beispielsweise einer Schicht aus Polyimid, Polyamid, Polyvinylalkohol oder einem Siliciumoxid ( $\text{SiO}_x$ ) versehen sein.

45 Die Orientierungsschicht kann durch bekannte, in der Literatur vielfach beschriebene Coating-, Druck- oder Tauchverfahren hergestellt werden. Die Orientierungsschichten oder die Substrate können durch zusätzliche Behandlung, z. B. Reiben, eine die Orientierung begünstigende Oberflächenstruktur erhalten. Geeignete Verfahren zum Erreichen einer Neigung zwischen den Mesogenen einer flüssigkristallinen Phase und ihren Grenzflächen sind in der Literatur beschrieben, z. B. das Aufdampfen anorganischer Materialien unter einem schrägen Winkel.

50 Die erfindungsgemäße LC-Mischung kann in Lösung oder als lösungsmittelfreie Trockensubstanz oberhalb des Glaspunkts auf die Substratoberfläche, beispielsweise durch Spincoating, mit einer Rakel oder einer Walze, aufgetragen werden.

Die Dicke der LC-Schicht beträgt dabei vorzugsweise mehr als die dreifache Ganghöhe bis zu einer maximalen Höhe von 100 µm. Besonders bevorzugt sind Schichtdicken zwischen 1 µm und 20 µm.

55 Das Auftragen und die Orientierung der LC-Mischung kann vollkontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich geschehen. Als vollkontinuierliches Verfahren wird besonders das in EP-0 601 483 A1 beschriebene Verfahren bevorzugt.

Nach erfolgter Orientierung wird die LC-Mischung unter den Glaspunkt abgekühltd oder, falls die LC-Mischung ethylenisch ungesättigte, polymerisierbare Gruppen enthält, vorzugsweise vernetzt.

60 Die Vernetzung erfolgt bevorzugt mittels freier Radikale, welche durch Peroxide, durch UV-Licht, durch elektromagnetische Strahlung energiereicher als UV-Licht, durch Strahlen von geladenen Teilchen oder thermisch erzeugt werden. Sie kann auch kationisch oder anionisch erfolgen. Die Vernetzung kann auch mittels direkt an Siliciumatome gebundene Wasserstoffatome enthaltende Vernetzer unter Katalyse oben genannter Platinmetallkatalysatoren bewirkt werden. Besonders bevorzugt ist die Vernetzung durch UV-Licht unter Verwendung eines Photoinitiators.

Der resultierende Film kann zusammen mit dem Substrat in Form eines Laminats, als einseitig offener Film oder nach Entfernen des oder der Substrate auch als freier Film verwendet werden. Bevorzugt wird der Film zusammen mit dem Substrat oder als einseitig offener Film verwendet.

Die Erfindung betrifft ferner optisch anisotrope CLC-Plättchen die erfindungsgemäße LC-Materialien enthalten.

EP 0 601 483 A1 beschreibt, wie CLC-Pigmente, die sichtbares Licht reflektieren, durch Ablösen eines polymerisierten cholesterischen Films vom Substrat und anschließendes Zerkleinern der so gewonnenen Rohschollen hergestellt werden können. In analoger Weise können aus den erfindungsgemäßen Filmen optisch anisotrope CLC-Plättchen mit Ganghöhe kürzer als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts hergestellt werden.

Die CLC-Plättchen können, wie beispielsweise in EP 0 685 749 A1 beschrieben, in ein geeignetes Bindemittel-  
system eingearbeitet werden. Die Erfindung betrifft daher ebenfalls Bindemittelsysteme, die die erfindungsge-  
mäßen LC-Plättchen enthalten.

Wie die erfindungsgemäßen Filme besitzen auch die daraus hergestellten CLC-Plättchen eine definierte Brechungsindexanisotropie für sichtbares Licht oder eine wellenlängen- und polarisationsselektive Reflexion für UV-Licht. Die geforderten optischen Eigenschaften geeigneter Bindemittelsysteme hängen dem entsprechend von der jeweiligen Anwendung ab.

Bei Anwendungen, die die selektive Reflexion der CLC-Plättchen im UV-Bereich ausnutzen, werden bevorzugt UV-transparente Bindemittel eingesetzt. Dagegen sind für Anwendungen, die die optische Anisotropie im Bereich des sichtbaren Lichts nutzen, farblose und für sichtbares Licht transparente Bindemittel bevorzugt.

Für optische Elemente werden bevorzugt Bindemittelsysteme verwendet, deren mittlerer Brechungsindex nach dem Aushärten dem mittleren Brechungsindex der CLC-Plättchen ähnlich ist.

Zur Herstellung von dauerhaften Schichten, die CLC-Plättchen enthalten, sind bevorzugt härtbare Bindemittelsysteme geeignet. Für spezielle Anwendungen, z. B. UV-Schutzschichten, können aber auch nicht härtbare Bindemittel, wie beispielsweise Öle und Pasten verwendet werden.

Besonders bevorzugt sind Bindemittelsysteme, die die physikalischen Eigenschaften der CLC-Plättchen nicht oder nur in definierter Weise verändern.

Geeignete Bindemittelsysteme sind beispielsweise polymerisierbare Harze (UP-Harze, Siliconharze, Epoxid-  
harze), Dispersionen, lösungsmittelhaltige Lacke oder Wasserlacke, polymerisierbare LC-Silicone oder alle  
transparenten Kunststoffe, beispielsweise Polyvinylchlorid, Polymethylmethacrylat, Polycarbonat.

Neben diesen isotropen Bindemitteln können auch flüssigkristalline Systeme als Bindemittel verwendet werden, beispielsweise flüssigkristalline Polymere oder polymerisierbare flüssigkristalline Harze, sowie polymerisierbare LC-Silicone.

Zur Herstellung einer Schicht oder einer Folie mit speziellen optischen Eigenschaften werden die CLC-Plättchen in ein flüssiges Bindemittel eingerührt. Die Orientierung der Plättchen parallel zur Oberfläche der Schicht geschieht wie bei der Lackierung mit flüssigkristallinen Farbpigmenten (siehe z. B. EP 0 601 483 A1 (entspricht US 5362315) oder EP 0 685 749 A1) beim Auftragen einer dünnen Schicht des Pigment-Bindemittelgemisches auf ein Substrat oder bei der Extrusion des Gemischs. Abhängig von den Anforderungen der jeweiligen Anwendung kann der Film nach dem Aushärten des Bindemittels vom Substrat abgelöst werden.

Die flüssigkristalline Dianhydrohexit-Derivate und chirale monomere Zusatzstoffe gleicher Chiralität enthaltenden, erfindungsgemäßen LC-Mischungen und die daraus hergestellten optisch anisotropen Filme und CLC-Plättchen eignen sich aufgrund ihrer selektiven Reflexion im UV-Bereich oder ihrer anisotropen optischen Eigenschaften im Bereich des sichtbaren Lichts für viele Anwendungen, von denen einige beispielhaft im folgenden genannt werden.

Es lassen sich unter Verwendung von erfindungsgemäßen LC-Mischungen, Filmen oder Plättchen beispielsweise optische Elementen wie wellenlängen- und polarisationsselektive Spiegelschichten für elektromagnetische Strahlung im UV-Bereich oder Verzögerungsfolien für sichtbares Licht herstellen.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen LC-Mischungen, Filme oder Plättchen zur Herstellung von Schichten zur Verbesserung der Blickwinkelabhängigkeit von LCD's, insbesondere von TN-Zellen.

Die Erfindung betrifft daher ebenfalls wellenlängen- und polarisationsselektive optische Elemente für UV-Licht und optische Verzögerungsfolien für sichtbares Licht die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie erfindungsgemäße Materialien enthalten.

Für die beschriebenen Anwendungen können als Organosiloxankomponente der erfindungsgemäßen LC-Mischungen sowohl Mischungen der Dianhydrohexit-Derivate enthaltenden flüssigkristallinen Organosiloxane untereinander als auch Mischungen der Organosiloxane mit anderen flüssigkristallinen Materialien genutzt werden. Als chirale Monomerkomponenten können sowohl Mischungen der chiralen Monomeren untereinander als auch Mischungen der chiralen Monomeren mit anderen Materialien, die die LC-Eigenschaften nicht negativ beeinflussen, eingesetzt werden.

Im folgenden wird die Verbesserung der Blickwinkelabhängigkeit von TN-Zellen mittels der erfindungsgemäßen LC-Materialien näher beschrieben.

Die klassische Anwendung der TN-Zellen sind einfache segmentierte Anzeigevorrichtungen z. B. in Taschenrechnern und elektronischen Uhren. Mit voranschreitender Entwicklung der Dünnfilm-Technologie und zunehmender Integration der Ansteuerungselektronik sind TN-Zellen auch bei komplexen Anzeigevorrichtungen, z. B. farbigen Bildschirmen, konkurrenzfähig geworden. Bei TFT-LCDs wird jeder Punkt auf dem Bildschirm durch eine einzelne TN-Zelle dargestellt, die von einem eigenen Dünnenschicht-Transistor (TFT) oder einer Diode geschaltet wird. TFT-LCDs zeichnen sich besonders durch guten Kontrast und schnelle Schaltzeiten aus. Der gute Kontrast ist jedoch nur in einem schmalen Blickwinkelbereich senkrecht zur Bildschirmebene vorhanden. Ursache der Abnahme des Kontrasts bei flachen Blickwinkeln ist hauptsächlich die Blickwinkelabhängigkeit der optischen Verzögerung in der Flüssigkristallzelle im geschalteten Zustand, d. h. bei anliegender Spannung.

Um den Anwendungsbereich der TFT-LCDs zu erweitern, ist die Reduzierung der Blickwinkelabhängigkeit von zentraler Bedeutung. Dies kann z. B. durch Kompensation der Doppelbrechung des Lichts in der geschalteten Zelle geschehen. Im elektrischen Feld hat die LC-Füllung einer TN-Zelle eine positive optische Anisotropie.

Bei Flüssigkristallanzeigen, die im ungeschalteten Zustand, d. h. ohne elektrisches Feld, durchsichtig erscheinen, kann der Kontrast für große Blickwinkel verbessert werden, indem die positive optische Anisotropie der schaltbaren Zelle im Schwarzzustand durch eine zusätzliche Schicht mit negativer optischer Anisotropie, die zwischen Flüssigkristallzelle und Polarisator angebracht wird, kompensiert wird. Eine Ausführung dieses Prinzips ist der UST-Kompensator, bei dem die negative optische Anisotropie durch eine cholesterische Flüssigkristallschicht mit einer Reflexionsbande im ultravioletten Bereich realisiert wird. Die Ganghöhe der helikalen Struktur im cholesterischen Flüssigkristall muß dabei so kurz sein, daß die optische Aktivität der Schicht für sichtbares Licht vernachlässigbar ist. Solche Kompensatoren wurden bisher realisiert durch Zellen gefüllt mit flüssigkristallinen Monomeren oder durch flüssigkristalline Polymere mit cholesterischer Phase, die nach Orientierung schnell unter die Glastemperatur abgekühlt werden.

Sowohl die niedermolekularen Systeme als auch die meisten Polymere sind jedoch nur eingeschränkt brauchbar für die Kompensation der Blickwinkelabhängigkeit von Flüssigkristallanzeigen. Die mit flüssigkristallinen Monomeren gefüllten Zellen haben als Nachteil, daß sie wegen der notwendigen Dicke zu Parallaxenfehlern führen, daß sie das Gewicht eines LCDs erheblich erhöhen und daß sie zu teuer in der Herstellung sind. Flüssigkristalle, die nur aus Monomeren bestehen, die nach der Orientierung vernetzt werden können, sind im allgemeinen schwieriger zu handhaben als Polymere, da ihre Orientierung stärker von der Verarbeitungstemperatur beeinflußt wird. Verwendet man nicht nachträglich vernetzbare, flüssigkristalline Polymere, dann ist es notwendig, daß diese eine Glastemperatur weit über der Raumtemperatur haben, damit die Orientierung nach dem Abschrecken in den Glaszustand stabil bleibt. Die Verarbeitung und Orientierung dieser Polymere muß bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, was verfahrenstechnisch nachteilig ist und den Prozeß verteuert.

Mit der erfundsgemäßen Flüssigkristallmischung mit Ganghöhe kürzer als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts können wie vorangehend beschrieben relativ einfach dauerhafte Filme hergestellt werden, die aufgrund ihrer negativen optischen Anisotropie für die Anwendung als UST-Kompensator in idealer Weise geeignet sind. Dazu wird bevorzugt eine Flüssigkristallmischung verwendet, die für sichtbares Licht vollständig transparent und farblos erscheint. Es ist nicht erforderlich, daß die LC-Mischung auch für UV-Licht durchlässig ist.

Die Flüssigkristallmischung, die bevorzugt polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppen enthält, wird zu diesem Zweck bevorzugt auf ein oder zwischen zwei optisch transparente Substrate aufgetragen, orientiert und anschließend polymerisiert. Um die asymmetrische Blickwinkelabhängigkeit des LCDs optimal zu kompensieren, wird die LC-Mischung bevorzugt so orientiert, daß die Symmetriearchse des negativen Brechungsindexelipsoids abhängig von den den Eigenschaften des jeweiligen LCDs in einem Winkel zwischen 0° und 45° gegen die Flächennormale der Verzögerungsschicht geneigt ist.

Durch die Verwendung von erfundsgemäßen CLC-Plättchen kann die Herstellung von Verzögerungsfolien mit negativer optischer Anisotropie beispielsweise für die Verbesserung der Blickwinkelabhängigkeit von LCDs noch erheblich vereinfacht werden, da die bei der Herstellung von Kunststofffolien bekannten Verfahren verwendet werden können. Dazu wird eine Mischung aus den Plättchen mit einem Bindemittelsystem hergestellt, die vorzugsweise wie oben beschrieben auf ein Substrat aufgetragen und anschließend ausgehärtet wird.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung (LCD), die mindestens ein Exemplar des erfundsgemäßen optisch anisotropen Films oder eine erfundsgemäße Verzögerungsfolie auf der Basis optisch anisotroper CLC-Plättchen oder eine Laminat mit diesem Film oder der Verzögerungsfolie enthält.

Die Anzeigevorrichtung enthält ferner eine mit einem monomeren Flüssigkristall (LC) gefüllte Zelle, deren optische Aktivität oder Verzögerung durch Anlegen einer Spannung elektrisch geschaltet werden kann. Dazu sind zwei gegenüberliegende Wände der Zelle (Vorder- und Hinterseite) mit Elektroden versehen von denen mindestens die Elektrode an der Vorderseite optisch transparent ist. Die Mesogene der monomeren LC-Füllung besitzen eine positive dielektrische Anisotropie. Ohne elektrisches Feld ist die Orientierung der Mesogene in der Zelle parallel zur Vorder- und Hinterseite oder zu Vorder- oder Hinterseite um einen Winkel kleiner als 20° geneigt. Die Orientierung der Mesogene an der Vorderseite ist gegenüber den Mesogenen an der Hinterseite um einen Winkel zwischen 60° bis 300° um eine Achse senkrecht zur Vorderseite gedreht. Die Achse dieser helikalen Struktur steht senkrecht auf der Vorder- und Hinterseite der Zelle. Die helikalen Struktur kann durch Orientierungsschichten auf der Vorder- und Hinterseite der Zelle sowie durch eine Dotierung der monomeren LC-Füllung mit chiralen Monomeren erreicht werden. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung an die Zelle werden die Mesogene der LC-Füllung mit ihrer optischen Achse in Richtung der elektrischen Feldlinien gedreht. Dadurch erhält die LC-Füllung der Zelle eine positive optische Anisotropie mit optischer Achse ungefähr in Richtung der Helixachse. Das LCD enthält mindestens einen Polarisator auf der Vorderseite, der optisch transparent ist und in Transmissionsrichtung wirkt. Auf der Rückseite kann sich ein zweiter optisch transparenter Polarisator befinden oder ein polarisationsselektiver Reflektor. Der Winkel zwischen den optischen Achsen beider Polarisatoren wird an die gewünschten Schalteigenschaften des LCDs angepaßt.

Beispiele für spezielle Ausführungen der hier beschriebenen Anordnung ohne den erfundsgemäßen Film sind TN-Zellen mit einer Drehung der Mesogene in der schaltbaren Zelle um 90° oder STN-Zellen, bei denen die Drehung zwischen 180° und 300° beträgt.

Ein weiteres Beispiel für ein LCD, das mindestens ein Exemplar des erfundsgemäßen optisch anisotropen Films oder einer erfundsgemäßen Verzögerungsfolie auf der Basis optisch anisotroper CLC-Plättchen oder eines Laminats mit diesem Film oder der Verzögerungsfolie enthält, unterscheidet sich von dem vorangehend beschriebenen LCD dadurch, daß die Orientierung der Mesogene an der Vorderseite der schaltbaren, mit einem monomeren Flüssigkristall positiver dielektrischer Anisotropie gefüllten Zelle im wesentlichen parallel ist zu den Mesogenen an der Hinterseite der Zelle.

Um die optische Aktivität oder Verzögerung der Zelle durch Anlegen einer Spannung elektrisch schalten zu können, sind zwei gegenüberliegende Wände der Zelle (Vorder- und Hinterseite) mit Elektroden versehen, von

denen mindestens die Elektrode an der Vorderseite optisch transparent ist. Ohne elektrisches Feld ist die Orientierung der Mesogene in der Zelle parallel zur Vorder- und Hinterseite oder zu Vorder- oder Hinterseite um einen Winkel kleiner als  $20^\circ$  geneigt. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung an die Zelle werden die Mesogene der LC-Füllung mit ihrer optischen Achse in Richtung der elektrischen Feldlinien gedreht. Dadurch erhält die LC-Füllung der Zelle eine Änderung ihrer positiven optischen Anisotropie. Das LCD enthält mindestens einen Polarisator auf der Vorderseite, der optisch transparent ist und in Transmissionsrichtung wirkt. Auf der Rückseite kann sich ein zweiter optisch transparenter Polarisator befinden oder ein polarisationsselektiver Reflektor. Der Winkel zwischen den optischen Achsen beider Polarisatoren wird an die gewünschten Schalteigenschaften des LCDs angepaßt.

Ein weiteres LCD, das mindestens ein Exemplar des erfindungsgemäßen optisch anisotropen Films oder einer erfindungsgemäßen Verzögerungsfolie auf der Basis optisch anisotroper CLC-Plättchen oder eines Laminats mit diesem Film oder der Verzögerungsfolie enthält, unterscheidet sich von den vorangehenden LCDs dadurch, daß die schaltbaren LC-Zelle mit einem monomeren Flüssigkristall mit negativer dielektrischer Anisotropie gefüllt ist. Ohne elektrisches Feld sind die Mesogene in der Zelle homeotrop, d. h. senkrecht zu den Zellwänden orientiert, die die Elektroden tragen. Dies wird beispielsweise durch eine geeignete Oberflächenbehandlung der Zellwände erreicht. Mindestens die Elektroden an der Vorderseite der Zelle sind optisch transparent. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung an die Zelle werden die Mesogene der LC-Füllung mit ihrer optischen Achse in eine Richtung senkrecht zu den elektrischen Feldlinien gedreht und so die optische Aktivität oder Verzögerung der Zelle geschaltet. Das LCD enthält mindestens einen Polarisator auf der Vorderseite, der optisch transparent ist und in Transmissionsrichtung wirkt. Auf der Rückseite kann sich ein zweiter optisch transparenter Polarisator befinden oder ein polarisationsselektiver Reflektor. Der Winkel zwischen den optischen Achsen beider Polarisatoren wird an die gewünschten Schalteigenschaften des LCDs angepaßt.

Bei allen vorangehend beschriebenen Flüssigkristallanzeigen, die ohne erfindungsgemäßen optisch anisotropen Film oder Verzögerungsfolie auf der Basis von CLC-Plättchen im Stand der Technik bekannt sind, wird der erfindungsgemäße optisch negativ anisotrope Film oder ein Laminat dieses Films mit einem Substrat oder die Verzögerungsfolie auf der Basis optisch anisotroper CLC-Plättchen relativ zur LC-Füllung vorzugsweise so angebracht, daß der oder die Polarisatoren außerhalb der LC-Zelle und des erfindungsgemäßen Films liegen.

Dabei kann der erfindungsgemäße optisch anisotrope Film oder die Verzögerungsfolie auf der Basis optisch anisotroper CLC-Plättchen auf der Vorderseite oder der Rückseite oder auf beiden Seiten der schaltbaren LC-Zelle angeordnet sein. Er kann auch direkt auf die Außen- oder die Innenseite der Zellwände aufgebracht werden. Die Zellwände können dabei als Substrat für die Herstellung des erfindungsgemäßen Films dienen.

Im folgenden sind Anwendungen der erfindungsgemäßen Filme oder CLC-Plättchen beschrieben, die die Wellenlängen- und polarisationsselektive Reflexion von elektromagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 100 nm und 400 nm ausnutzen.

Der Wellenlängenbereich, in dem die erfindungsgemäßen Filme oder CLC-Plättchen zirkularpolarisiertes Licht reflektieren, ist vom Anteil der chiralen Mesogene abhängig. Da viele organische Materialien UV-Licht absorbieren, ist bei dieser Anwendung auch die Absorption im Film zu beachten. Die Reflexion beruht auf einem Interferenzeffekt, bei dem die elektromagnetische Welle im Mittel einige Ganghöhen der helikalen Struktur tief in den Film eindringt. Der im Film zurückgelegte Weg beträgt daher einige  $\mu\text{m}$ . Durch eine geeignete Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischung, beispielsweise dem Ersatz von Phenylgruppen durch Cyclohexangruppen, kann vorzugsweise im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 400 nm die Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Bereich der cholesterischen UV-Reflexionsbande reduziert werden. Es kann außerdem erreicht werden, daß die erfindungsgemäßen Filme oder CLC-Plättchen für sichtbares Licht optisch transparent und farblos erscheinen.

Der erfindungsgemäße Film oder die daraus hergestellten CLC-Plättchen können dazu verwendet werden, Sicherheits- und sonstige Markierungen herzustellen, die wegen ihrer guten Reflexion im UV-Bereich von Geräten mit UV-Detektoren besonders gut registriert werden können. Die CLC-Plättchen werden für diese Anwendung bevorzugt in einem UV-transparenten Bindemittel auf ein zu markierendes Substrat aufgebracht. Bei Verwendung der für sichtbares Licht optisch transparenten und farblosen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Filme oder CLC-Plättchen können für das menschliche Auge unsichtbare Markierungen hergestellt werden. Die Erfindung betrifft somit auch Markierungen, insbesondere Sicherheitsmarkierungen, welche die erfindungsgemäße LC-Mischung enthalten.

Eine weitere Anwendung der erfindungsgemäßen Filme und UV-Plättchen ist ein reflektierender UV-Schutzfilm oder UV-Schutzauftrag. Der prinzipielle Vorteil eines reflektiven gegenüber den fast ausschließlich verwendeten absorptiven UV-Schutzschichten besteht darin, daß die Reflexion auf einem Interferenzeffekt beruht, der im Gegensatz zur Absorption nicht zu einer allmählichen Zerstörung des Materials führt.

Für diese Anwendung wird bevorzugt eine erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung verwendet, die nur eine geringe Absorption in dem für die spezielle Schutzfunktion wichtigen Wellenlängenbereich besitzt. Beispielsweise ist für einen Schutz gegen den UV-Anteil des Sonnenlichts auf der Erde ein Wellenlängenbereich von etwa 290 nm bis 380 nm sinnvoll. Die notwendige Bandbreite des UV-Schutzes kann beispielsweise mit den in EP 0 606 940 beschriebenen Methoden eingestellt werden. Die links- und rechtshelikalen Komponenten des UV-Lichts werden unabhängig voneinander zurückreflektiert durch Anwendung von mindestens jeweils einem erfindungsgemäßen links- und rechtshelikalen cholesterischen Film oder durch eine Mischung von erfindungsgemäßen links- und rechtshelikalen UV-Plättchen in einem für UV-Licht transparenten Bindemittel.

Beispiele für solche Bindemittel sind oben angegeben. Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen insbesondere die Herstellung von für sichtbares Licht transparenten und farblosen UV-Schutzschichten. Diese sind beispielsweise geeignet für einen Schutz der menschlichen Haut und der Augen. Mögliche Anwendungsformen sind beispielsweise Sonnencremes und Sonnenbrillen.

Ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung ist ein wellenlängen- und polarisationsselektiver Bandfilter und Reflektor für UV-Licht, vorzugsweise für elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich 200 nm bis 400 nm, der aus dem erfundungsgemäßen Material vorzugsweise in Form eines Films oder aus Plättchen aus diesem Film besteht. Dieser Bandfilter oder Reflektor für UV-Licht kann zusätzlich optisch abbildende Eigen-

5 schaften besitzen.

In DE-43 28 785 A1 ist beschrieben, wie mit cholesterischen Flüssigkristallen für sichtbares Licht bis zum nahen UV optisch abbildende, wellenlängen- und polarisationsselektive Elemente hergestellt werden können. Ein planarer Filter aus cholesterischen Flüssigkristallen ist in EP-A-302 619 beschrieben. Die Verwendung von CLC-Plättchen für optische Elemente mit farb- und polarisationsselektiver Reflexion ist in EP 0 685 749 A1 10 beschrieben. In analoger Weise lassen sich die erfundungsgemäßen Mischungen verwenden.

Wird der erfundungsgemäße Film zwischen zwei Substraten präpariert, dann muß für diese Anwendung mindestens eines der Substrate im UV-Bereich optisch transparent sein. Bei der Verwendung von einseitig offenen Filmen entfällt diese Einschränkung, wenn die offene Seite als Reflektor für UV-Licht verwendet wird. Für die Anwendung von CLC-Plättchen ist erforderlich, daß auch das verwendete Bindemittelsystem im UV-Bereich transparent ist.

15 Die helikale Struktur der erfundungsgemäßen Filme mit einer Ganghöhe von 100 nm bis 400 nm führt zur Reflexion von wahlweise links- oder rechtszirkularpolarisiertem UV-Licht innerhalb einer Bandbreite von typisch 10 nm bis 40 nm. Diese Bandbreite kann durch zusätzliche Maßnahmen, beispielsweise mit den in EP 0 606 940 beschriebenen Methoden zur Veränderung der Ganghöhe entlang der Schichtdicke, vergrößert werden.

20 Damit ist der erfundungsgemäße Film oder eine Schicht aus erfundungsgemäßen CLC-Plättchen in einem Bindemittel beispielsweise als Strahlteiler für UV-Licht geeignet. In Richtung der Achse der helikalen Struktur besitzt der Film keine Doppelbrechung für sichtbares Licht. So ist es möglich, mit den erfundungsgemäßen Filmen oder Plättchen spezielle optische Komponenten für UV-Licht herzustellen, die für sichtbares Licht 25 optisch transparent und farblos erscheinen.

Die optisch abbildenden Eigenschaften für UV-Licht werden erreicht, indem gekrümmte Oberflächen als Substrat für die Herstellung der erfundungsgemäßen Filme verwendet werden. Ebenso können erfundungsgemäße CLC-Plättchen in einem UV-transparenten Bindemittel auf gekrümmte Substrate aufgetragen werden. Die Krümmung der verwendeten Substratoberfläche ist entsprechend den geforderten Abbildungseigenschaften 30 durch die aus der Strahlenoptik bekannten Gesetzmäßigkeiten bestimmt. Um die Absorption des UV-Lichts im Film gering zu halten, sind gekrümmte Spiegel, z. B. Konkav- und Konvexspiegel, besonders bevorzugte Formen von optischen Elementen für UV-Licht. Die CLC-Schicht aus erfundungsgemäßem Material wird so orientiert, daß die Helixachse senkrecht auf der gekrümmten Substratoberfläche steht. Wird die CLC-Schicht wie in DE 43 28 785 A1 beschrieben zwischen zwei Substraten orientiert, dann muß mindestens eines der Substrate für 35 UV-Licht transparent sein. Bei der Verwendung von einseitig offenen Filmen auf gekrümmten Substraten, beispielsweise für die Anwendung als gekrümmter Spiegel, entfällt diese Einschränkung.

Fig. 1a) zeigt einen Schnitt durch das rotationssymmetrische Element aus Beispiel 4

Fig. 1b) zeigt den Strahlengang bei Verwendung des Elements aus Fig. 1a) als Konkavspiegel.

Fig. 1c) zeigt den Strahlengang bei Verwendung des Elements aus Fig. 1a) als Konvexspiegel.

40 Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

#### Beispiele 1: Herstellung der Dianhydrohexit-Derivate

Es wurden die Dianhydrohexit-Derivate 1—5 nach der folgenden, allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellt:

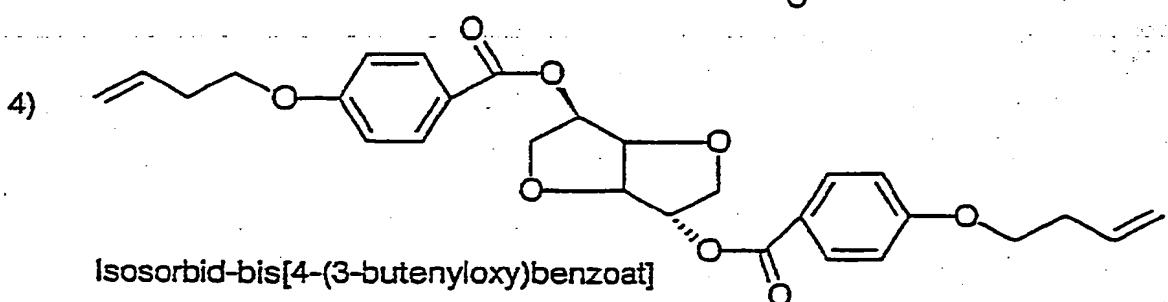
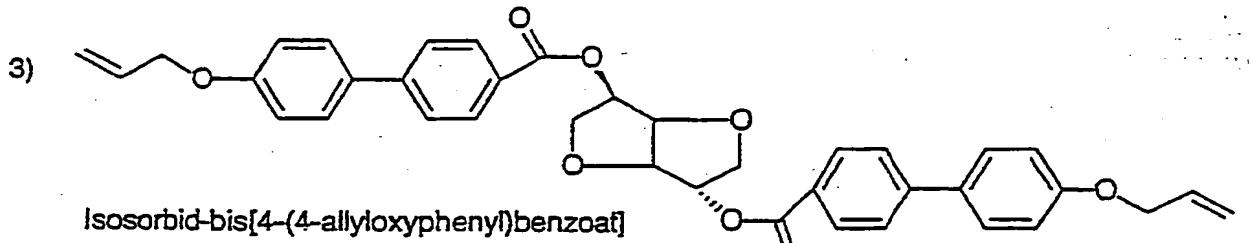
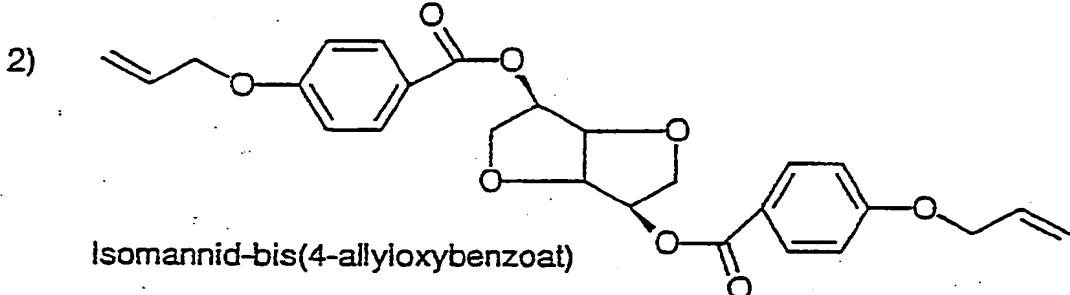
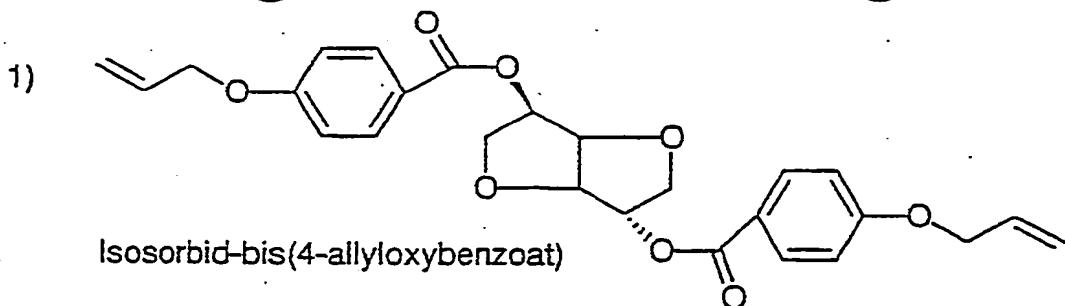
45 24 mmol Isosorbid und 48 mmol eines  $\omega$ -Alkenyloxy- bzw.  $\omega$ -Alkinylloxy-Säurechlorids werden in 40 ml Toluol gelöst und 12 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das Toluol wird im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt aus Ethanol bzw. Isopropanol umkristallisiert.

50

55

60

65



### Beispiel 2: Herstellung der Beispieldmischungen

#### Herstellung von Beispieldmischung 1

0.33 g (1.4 mmol) Tetramethylcyclotetrasiloxan und 1.09 g (2.0 mmol) (40 Mol-%) 4-Allyloxybenzoäurecholesterinester werden in 10 g Toluol gelöst und die Reaktionsmischung zusammen mit 100 ppm Dicyclopentadienyl-Platin dichlorid 1 Stunde zum Rückfluß erhitzt. Man kühl auf 50°C ab, fügt 0.93 g (2.75 mmol) (55 Mol-%).

4-Allyloxybenzoäure-4-(methacryloyloxyphenyl)ester, 0.12 g (0.25 mmol) (5 Mol-%) Isomannid-bis(4-allyloxybenzoat) hinzu und röhrt 1 Stunde bei 70°C. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Man erhält 2.37 g eines Organosiloxans.

2.0 g dieses Organosiloxans werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung mit 0.86 g Methacrylsäurecholesterinester versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Man erhält 2.86 g einer erfundungsgemäßen Mischung (Beispieldmischung 1).

#### Herstellung von Beispieldmischung 2

1.36 g (4.53 mmol) Pentamethylcyclopentasiloxan und 4.36 g (8.0 mmol) (40 Mol-%) 4-Allyloxybenzoäurecholesterinester werden in 30 g Toluol gelöst und die Reaktionsmischung zusammen mit 100 ppm Dicyclopentadienyl-Platin dichlorid 1 Stunde zum Rückfluß erhitzt. Man kühl auf 50°C ab, fügt 3.72 g (11.0 mmol) (55 Mol-%).

4-Allyloxybenzoäure-4-(methacryloyloxyphenyl)ester, 0.46 g (1.0 mmol) (5 Mol-%) Isomannid-bis(4-allyloxybenzoat) hinzu und röhrt 1 Stunde bei 70°C. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Man erhält

10.13 g eines Organosiloxans.

3.5 g dieses Organosiloxans werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung mit 1.5 g Methacrylsäurecholesterinester versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Man erhält 5.0 g einer erfundungsgemäßen Mischung (Beispielmischung 2).

5

#### Herstellung von Beispielmischung 3

1.36 g (4.53 mmol) Pentamethylcyclopentasiloxan und 4.36 (8.0 mmol) (40 Mol-%) 4-Allyloxybenzoësäurecholesterinester werden in 30 g Toluol gelöst und die Reaktionsmischung zusammen mit 100 ppm Dicyclopentadienyl-Platindichlorid 1 Stunde zum Rückfluß erhitzt. Man kühl auf 50°C ab, fügt 3.72 g (11.0 mmol) (55 Mol-%). 4-Allyloxybenzoësäure-4-(methacryloyloxyphenyl)ester, 0.46 g (1.0 mmol) (5 Mol-%) Isomannid-bis(4-allyloxybenzoat) hinzu und röhrt 1 Stunde bei 70°C. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Man erhält 10.13 g eines Organosiloxans.

3.5 g dieses Organosiloxans werden mit 1.5 g Methacrylsäurecholesterinester und 0.1 g Isomannid-bis(4-allyloxybenzoat) versetzt und die Mischung 10 Minuten bei 100°C homogenisiert. Man erhält 5.0 g einer erfundungsgemäßen Mischung (Beispielmischung 3).

#### Herstellung von Beispielmischung 4

0.68 g (2.27 mmol) Pentamethylcyclopentasiloxan, 1.64 g (3.0 mmol) (30 Mol-%) 4-Allyloxybenzoësäuredoresterolester und 0.61 g 4-(4-Allylxybenzoyloxy)benzoësäure-(4-methoxyphenyl)ester (1.5 mmol) (15 Mol-%) werden in 15 g Toluol gelöst und die Reaktionsmischung zusammen mit 100 ppm Dicyclopentadienyl-Platindichlorid 1 Stunde zum Rückfluß erhitzt. Man kühl auf 50°C ab, fügt 1.69 g (5.0 mmol) (50 Mol-%). 4-Allyloxybenzoësäure-4-(methacryloyloxyphenyl)ester, 0.23 g (0.5 mmol) (5 Mol-%) Isosorbid-bis(4-allyloxybenzoat) hinzu und röhrt 1 Stunde bei 70°C. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Man erhält 4.92 g eines Organosiloxans.

3.5 g dieses Organosiloxans werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung mit 70 mg Isosorbid-bis(4-allyloxybenzoat) versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Man erhält 3.57 g einer erfundungsgemäßen Mischung (Beispielmischung 4).

30

#### Beispiel 3: Herstellung der erfundungsgemäßen Filme

##### Beispieldfilm 1

Zwei Quarzglasplatten wurden mit einer Orientierungsschicht aus Polyvinylalkohol versehen, die mit einem Samttuch unidirektionell gerieben wurde. Zur Beispielmischung 1 wurde 1 Gew.-% 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanon-1 (erhältlich unter der Bezeichnung Irgacure® 907 bei der Ciba-Geigy AG) gemischt. Eine kleine Menge dieser Mischung wurde bei 90°C auf die Orientierungsschicht einer der Platten aufgetragen und mit der zweiten Platte abgedeckt. Durch gleichmäßigen Druck auf die Platten wurde die Flüssigkristallmischung verteilt, bis ein etwa 10 µm dicker Film zwischen den Orientierungsschichten verblieb. Nach fünf Minuten wurde der Film durch Bestrahlung mit UV-A-Licht (etwa 100 mW/cm² für 15 sec.) polymerisiert. Anschließend wurden die Glasplatten auseinandergesprengt. Auf einer der Platten verblieb ein vernetzter, klarer und bei sichtbarem Licht farbloser Film. Im UV-Spektrometer wurde auf beiden Seiten des Films eine selektive Reflexion von linkshelikalem UV-Licht bei der Wellenlänge 314 nm nachgewiesen. Die Halbwertsbreite der Reflexionsbande betrug 21 nm. Für sichtbares weißes Licht wurde im Temperaturbereich von 20°C bis 100°C eine Brechungsindexanisotropie von  $\Delta n = -0.04$  gemessen.

##### Beispieldfilm 2

Zur Beispielmischung 2 wurde 1 Gew.-% 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanon-1 (Irgacure® 907, Fa. Ciba-Geigy) gemischt. Wie beim vorangehenden Beispieldfilm 1 beschrieben, wurde ein vernetzter, klarer und bei sichtbarem Licht farbloser Film zwischen Quarzglasplatten hergestellt. Im UV-Spektrometer wurde eine selektive Reflexion von linkshelikalem UV-Licht bei der Wellenlänge 315 nm nachgewiesen. Die Halbwertsbreite der Reflexionsbande betrug 22 nm. Der Film besaß eine deutliche Brechungsindexanisotropie. Zwischen gekreuzten Polarisatoren trat bei paralleler Ausrichtung zur Polarisatorebene eine gleichmäßige Schwärzung auf, die bei einer Drehung um die Flächennormale des Films unverändert blieb. Beim Kippen des Films um eine Achse in der Filmebene nahm die Helligkeit des durchgelassenen Lichtes zu.

60

##### Beispieldfilm 3

Zur Beispielmischung 3 wurde 1 Gew.-% 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanon-1 (Irgacure® 907, Fa. ciba-Geigy) gemischt. Wie beim Beispieldfilm 1 beschrieben, wurde ein vernetzter Film zwischen Quarzglasplatten hergestellt. Anschließend wurden die Glasplatten auseinandergesprengt. Auf einer der Platten verblieb ein klarer und bei sichtbarem Licht farbloser Film mit deutlicher Brechungsindexanisotropie. Zwischen gekreuzten Polarisatoren trat bei paralleler Ausrichtung zur Polarisatorebene eine gleichmäßige Schwärzung auf, die bei einer Drehung um die Flächennormale des Films unverändert blieb. Beim Kippen des Films um eine Achse in der Filmebene nahm die Helligkeit des durchgelassenen Lichtes zu. Im UV-Spektrometer wurde auf der freien Seite des Films eine selektive Reflexion von linkshelikalem UV-Licht bei der Wellenlänge 295 nm nachge-

wiesen. Die Halbwertsbreite der Reflexionsbande betrug 17 nm.

#### Beispielfilm 4

Zur Beispilmischung 4 wurde 1 Gew.-% 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholihopropanon-1 (Irgacure® 907, Fa. Ciba-Geigy) gemischt. Wie beim Beispielfilm 1 beschrieben, wurde ein vernetzter Film zwischen Quarzglasplatten hergestellt. Dazu wurde eine Orientierungstemperatur von 60°C eingestellt. Anschließend wurden die Glasplatten auseinander gesprengt. Auf einer der Platten verblieb ein klarer und bei sichtbarem Licht farbloser Film mit deutlicher Brechungsindexanisotropie. Zwischen gekreuzten Polarisatoren trat bei paralleler Ausrichtung zur Polarisatorebene eine gleichmäßige Schwärzung auf, die bei einer Drehung um die Flächennormale des Films unverändert blieb. Beim Kippen des Films um eine Achse in der Filmebene nahm die Helligkeit des durchgelassenen Lichtes zu. Im UV-Spektrometer wurde auf der freien Seite des Films eine selektive Reflexion von rechtshelikalem UV-Licht bei der Wellenlänge 283 nm nachgewiesen. Die Halbwertsbreite der Reflexionsbande betrug 18 nm.

#### Beispiel 4: Herstellung eines optisch abbildenden Elements für UV-Licht

Zwischen einer plankonvexen ((1) in Fig. 1(a)) und einer plankonkaven ((2) in Fig. 1(a)) sphärischen Quarzglaslinse (Durchmesser D = 50 mm, Krümmungsradius r = 103,7 mm, Brechungsindex n = 1,46) der Brennweiten 200 mm und - 200 mm, die mit Orientierungsschichten aus Polyvinylalkohol versehen waren, wurde eine im UV reflektierende Schicht ((3) in Fig. 1(a)) hergestellt. Dafür wurde eine erfundungsgemäße Flüssigkristallmischung mit einer Reflexionswellenlänge von 295 nm wie für den Beispielfilm 3 verwendet. Die Abbildungseigenschaften für linkshelikal polarisiertes Licht aus dem Reflexionsband sind die eines sphärischen Hohlspiegels (vergleiche Fig. 1(b) und 1(c)). Bei einem freien Hohlspiegel ist die Brennweite für achsnahe Strahlen auf der konkaven Seite r/2 bzw. - r/2 für die konvexe Seite. Die Glasauflage des Linsensubstrats führt eine zusätzliche brechende Grenzfläche in den Strahlengang ein, so daß sich die Brennweite nach der Gleichung

$$f_s = a + (r/2 - a)/n \quad (1)$$

zu 37,4 mm für den Konkav – (a = 6 mm) und auf - 34,9 mm für den Konvex-Spiegel berechnet ( $\alpha = - 2 \text{ mm}$ ). 30

#### Beispiel 5: Herstellung und Anwendung von CLC-Plättchen

Der vernetzte, einseitig offene Beispielfilm 3 wurde mit einer Messerklinge vom Glassubstrat abgeschabt. Die verbleibenden Partikel wurden bis zu einem mittleren Korndurchmesser von etwa 100 nm gemahlen. 20 Gewichtsteile der so hergestellten farblosen CLC-Plättchen wurden mit 78 Gewichtsteilen flüssigkristallinen Siloxans (erhältlich unter der Bezeichnung CS4000A bei der Wacker-Chemie GmbH, München), sowie 2 Gewichtsteilen Photoinitiator (erhältlich unter der Bezeichnung Irgacure® 907 bei der Ciba-Geigy AG) versetzt und bei 140 °C vermischt. Mit einem Rakel wurde die Mischung als etwa 40 µm dicker Film auf eine etwa 110°C heiße Glasplatte aufgetragen. Auf diesen Film wurde eine Polyethylenterephthalatfolie (erhältlich bei Hoechst AG, Geschäftsbereich Folien, Wiesbaden) aufgewalzt. Durch Scheren des Films beim Auftragen der Mischung und beim Aufwalzen der Folie wurden die Pigmentpartikel überwiegend parallel zur Filmoberfläche orientiert. Der Film wurde durch Belichtung mit UV-A-Strahlung (50 mW/cm² für 30 s) photochemisch vernetzt. Anschließend wurde die Polyethylenterephthalatfolie von der vernetzten Siloxanschicht abgezogen. Im UV-Spektrometer wurde auf der freien Seite des Films eine Reflexion bei der Wellenlänge 295 nm nachgewiesen. Der für sichtbares Licht farblose und transparente Film zeigte eine deutliche Brechungsindexanisotropie. Zwischen gekreuzten Polarisatoren trat bei paralleler Ausrichtung zur Polarisatorebene eine gleichmäßige Schwärzung auf, die bei einer Drehung um die Flächennormale des Film unverändert blieb. Beim Kippen des Films um eine Achse in der Filmebene nahm die Helligkeit des durchgelassenen Lichtes zu.

#### Beispiel 6: Anwendung einer Verzögerungsschicht in einem LCD-Display

Bei einem käuflich erworbenen TFT-Flüssigkristalldisplay wurde der Frontpolarisator entfernt. Der einseitig offene Beispielfilm 3) wurde zwischen Frontpolarisator und schaltbarer LC-Zelle angebracht. Bei senkrechter Blickrichtung auf das so modifizierte Display trat keine Veränderung gegenüber dem ursprünglichen Zustand auf. Bei schräger Blickrichtung wurde eine Veränderung des Kontrasts beobachtet.

#### Patentansprüche

1. Flüssigkristalline Materialien mit cholesterischer Phase mit einer Ganghöhe kleiner als 400 nm enthaltend  
a) flüssigkristalline Organosiloxane welche Dianhydrohexit-Derivate als chirale Gruppen aufweisen und  
b) chirale monomere Zusatzstoffe, die die gleiche Helizität induzieren wie die jeweiligen flüssigkristallinen Organosiloxane.
2. Flüssigkristalline Materialien gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigkristallinen Organosiloxane pro Molekül mindestens ein Si-C gebundenes Dianhydrohexit-Derivat der allgemeinen Formel (1)

M<sup>1</sup>—Hexit—M<sup>2</sup> (1),

als chirale Komponente aufweisen, in der  
Hexit ein Dianhydrohexit-Derivat,  
M<sup>1</sup> einen Rest der allgemeinen Formel (2),

R<sup>1</sup>—(A<sup>1</sup>)<sub>a</sub>—Z<sup>1</sup><sub>r</sub>—(A<sup>2</sup>)<sub>b</sub>—X<sup>1</sup>— (2) und

M<sup>2</sup> einen Rest der allgemeinen Formel (2) oder einen Rest der allgemeinen Formel (3),

R<sup>2</sup>—R<sup>3</sup>—(A<sup>3</sup>)<sub>c</sub>—Z<sup>2</sup><sub>s</sub>—(A<sup>4</sup>)<sub>d</sub>—X<sup>2</sup>— (3)

bedeuten, wobei in den vorstehenden allgemeinen Formeln (2) und (3)

R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> jeweils einen Rest der Formel C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> bedeuten, wobei eine oder mehrere, nicht benachbarte Methyleneneinheiten durch Sauerstoffatome oder Dimethylsilylreste ersetzt sein können,  
R<sup>2</sup> eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte oder Alkoxy siloxygruppe oder Cholesterylrest, Doristerolrest, Halogenatom, Wasserstoffatom, Hydroxyl-, Nitril-, und Trialkyl-siloxygruppe, deren Alkylreste jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatome besitzen,

A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> und A<sup>4</sup> gleiche oder verschiedene zweibindige Reste, nämlich 1,4-Phenyl-, 1,4-Cyclohexylenreste, substituierte Arylene mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, substituierte Cycloalkylene mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und Heteroarylene mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene zweibindige Reste aus der Gruppe —OCO—, —NHCO—, —CO— oder einen Rest R<sup>1</sup>,

Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene zweibindige Reste aus der Gruppe —(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>—, —COO—, —CH=CH—, —N=N—, —N=N(O)—, —OCO—, —CH<sub>2</sub>CO—, —COCH<sub>2</sub>—, —CH<sub>2</sub>—O—, —O—CH<sub>2</sub>—, —CH<sub>2</sub>—NH—, —NH—CH<sub>2</sub>—, —CONH—, —NHCO—, —N=CH— oder —CH=N—,

a, b, c und d jeweils gleiche oder verschiedene ganze Zahlen im Wert von 0, 1, 2 oder 3,

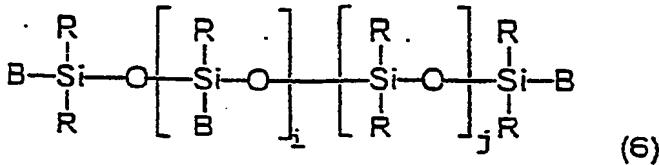
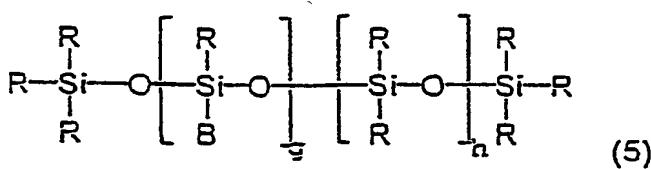
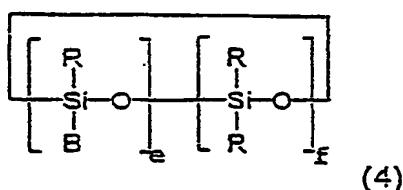
n eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 20,

m den Wert von 2n besitzt, oder, falls n mindestens 2 bedeutet, auch den Wert von (2n-2) besitzen kann,

q eine ganze Zahl im Wert von 1, 2 oder 3,

r und s jeweils eine ganze Zahl im Wert von 0 oder 1 bedeuten.

3. Flüssigkristalline Materialien gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigkristallinen Organosiloxane gemäß den allgemeinen Formeln 4 bis 6



60 aufgebaut sind, in denen

B einen Rest der allgemeinen Formel (1) und gegebenenfalls einen Rest der allgemeinen Formel (7)

R<sup>4</sup>—(A<sup>5</sup>)<sub>x</sub>—Z<sup>3</sup><sub>t</sub>—(A<sup>6</sup>)<sub>y</sub>—Z<sup>4</sup><sub>u</sub>—(A<sup>7</sup>)<sub>z</sub>A<sup>8</sup> (7).

65 bedeutet, wobei in den vorstehenden Formeln (4) bis (7):

R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffreste,  
e und g jeweils eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 100,

f, h, i und j jeweils eine ganze Zahl im Wert von 0 bis 100,

R<sup>4</sup> die Bedeutungen von A<sup>1</sup>,

A<sup>5</sup>, A<sup>6</sup> und A<sup>7</sup> die Bedeutungen von A<sup>1</sup>,

Z<sup>3</sup> und Z<sup>4</sup> die Bedeutungen von Z<sup>1</sup>,

A<sup>8</sup> gesättigte oder olefinisch ungesättigte gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkoxy- oder Cycloalkylreste mit jeweils 1–16 Kohlenstoffatomen, Cholestanreste, Cholesterylreste, Doristerolreste, Halogenatome, Wasserstoffatome, Hydroxyl-, Nitril-, (Meth)acryloxy-, (Meth)acryloxyethylenoxy-, (Meth)acryloxydi(ethylenoxy)-, (Meth)acryloxytri(ethylenoxy)-, R- oder S-Tetrahydrofurancarbonsäureester und Trialkyl-, oder

5

Trialkoxysiloxygruppen, deren Alkyl- bzw. Alkoxyreste 1 bis 8 Kohlenstoffatome besitzen,

10

x, y und z jeweils gleiche oder verschiedene ganze Zahlen im Wert von 0, 1, 2 oder 3 bedeuten und t und u die Bedeutungen von r aufweisen, mit der Maßgabe, daß die Summe e + f mindestens 2 beträgt.

4. Flüssigkristalline Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als chirale monomere Zusatzstoffe, die die gleiche Helizität induzieren wie die jeweiligen flüssigkristallinen Organosiloxane, Verbindungen der Formeln (19) oder (20)

15

M<sup>4</sup>—Chir (19)

M<sup>5</sup>—Hexit—M<sup>2</sup> (20)

enthalten, in denen M<sup>4</sup> und M<sup>5</sup> einen Rest der allgemeinen Formel (2) oder einen Rest der allgemeinen Formel (3) und Chir einen chiralen Rest, wie eine Cholesteryl-, Dihydrocholesteryl-, Doristeryl-, Cholesta-dienyl- oder Stigmasterolgruppe bedeuten und Hexit, M<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, a, b, c, d, r und s die definierten Bedeutungen haben.

20

5. Verfahren zur Herstellung von flüssigkristallinen Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Komponenten in fester oder flüssiger Phase oder in Lösung vereinigt werden.

25

6. Optisch anisotrope Filme, dadurch gekennzeichnet, daß sie flüssigkristalline Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 enthalten.

7. Optisch anisotrope CLC-Plättchen dadurch gekennzeichnet, daß sie flüssigkristalline Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 enthalten.

30

8. Optische Elemente dadurch gekennzeichnet, daß sie flüssigkristalline Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder Anspruch 6 oder Anspruch 7 enthalten.

9. Flüssigkristallanzeigevorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen optisch anisotropen Film gemäß Anspruch 6 oder optisch anisotrope Plättchen gemäß Anspruch 7 oder mindestens ein optisches Element gemäß Anspruch 8 umfaßt.

35

10. Markierungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie flüssigkristalline Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, Filme gemäß Anspruch 6 oder Plättchen gemäß Anspruch 7 enthalten.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

Fig. 1 a)

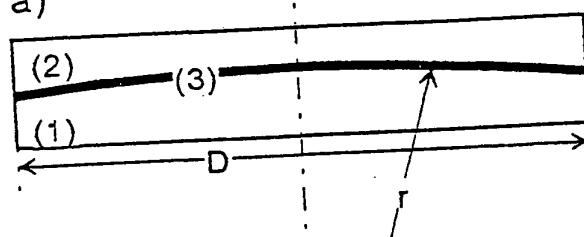


Fig. 1 b)

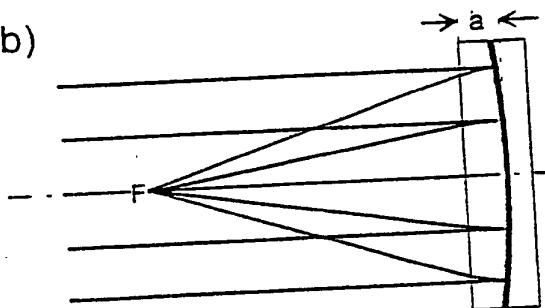


Fig. 1 c)

